

УДК 621.794.4 : 546.682'19;
PACS 81.65 C

В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, Н.В. Кусяк

Хімічне травлення нелегованого та легованого InAs в розчинах системи HNO_3 -HBr-етиленгліколь

*Інститут фізики напівпровідників НАН України, м. Київ-28, пр. Науки, 41,
Житомирський державний педагогічний університет ім. І. Франка, м. Житомир, вул. В. Бердичівська*

Досліджено характер хімічного розчинення нелегованого та легованого оловом InAs в розчинах системи HNO_3 -HBr-етиленгліколь. Побудовано поверхні рівних швидкостей травлення (діаграми Гіббса), з'ясовано кінетичні закономірності і визначено лімітуючі стадії процесу розчинення та області поліруючих розчинів. Встановлено вплив легування на характер хімічного травлення арсеніду індію. На основі проведених експериментів визначено концентраційні границі розчинів, які можна використовувати для різних хімічних обробок (полірування, селективного травлення) нелегованого та легованого оловом арсеніду індію.

Ключові слова: травлення, травильна композиція, арсенід індію, швидкість розчинення, легування.

Стаття поступила до редакції 15.06.2001; прийнята до друку 22.10.2001

I. Вступ

На сучасному етапі проблема хімічної обробки напівпровідникових матеріалів є однією з найбільш актуальних, а підготовка поверхні вимагає детального дослідження механізму та кінетики хімічного розчинення і оптимізації як складу травильних композицій, так і режимів обробки.

Бромвмісні травильні сполуки часто використовуються для обробки не лише напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, але і напівпровідникових матеріалів інших типів [1]. Це зумовлено тим, що при окисненні бромом поверхневих шарів напівпровідника утворюються добре розчинні в воді і різних органічних розчинниках броміди, що сприяє переводу процесу розчинення в дифузійну область.

Для обробки напівпровідникових матеріалів серед бромвмісних травильних композицій найчастіше використовують

розчини броду в метанолі. Швидкість травлення арсенідів індію і галію та фосфіду індію в таких розчинах лінійно збільшується з підвищенням концентрації броду, причому перемішування збільшує швидкість травлення [1]. Висока якість поверхні оброблених таким травником напівпровідникових матеріалів дає можливість вважати його одним з найбільш універсальних, однак значна токсичність його компонентів спонукає вести пошук нових, менш токсичних бромвмісних систем.

Бром добре розчиняється не тільки в метанолі, але і в деяких інших розчинниках. Так, наприклад, розчин броду в етиленгліколі (ЕГ) в співвідношенні 1:10 дає можливість отримати дзеркальну поверхню InAs та GaAs, до того ж такий розчин є більш стабільним в часі [2]. Згідно [3] розчинення арсеніду галію в 3%-ному

розчині Br_2 в ЕГ призводить до утворення на поверхні овальних ямок травлення, розташованих у напрямку $[110]$. Крім ЕГ для розчинення бром у використовується і диметилформамід (ДМФА), причому такий розчин можна використовувати як для локального травлення GaAs і InP , так і для отримання полірованої поверхні фосфіду індію з каналами травлення і без бокового підтравлювання [4]. Додавання до розчину бром у в ДМФА гліцерину підвищує в'язкість розчину, що сприяє незначній зміні швидкості розчинення InSb р- і n-типу з ростом температури [5]. Збільшення концентрації бром у в такому розчині призводить до зменшення кількості мікронерівностей на обробленій поверхні, проте при одночасному збільшенні і швидкості перемішування розчину, і концентрації бром у кількість мікронерівностей збільшується.

Для хімічно травлення напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ відомі також травильні композиції, що містять бромідну кислоту. Зокрема, показано, що при концентраціях Br_2 в HBr до 6 об. % швидкість розчинення InAs лінійно зростає з підвищенням вмісту бром у [6], і такі розчини можуть використовуватися для хімічного полірування арсеніду індію. Розчини, що містять 20-30 об. % Br_2 в HBr розчиняють InAs із швидкістю 25-50 мкм/хв і придатні для хімічної різки вказаного напівпровідника.

Концентрацію дислокацій на поверхні InP можна визначати з використанням розчинів $\text{HBr}+\text{HCl}$ та $\text{HBr}+\text{H}_2\text{SO}_4$ [7] або розчину системи $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ при співвідношенні $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]=1:3$ [8]. У випадку останнього розчину взаємодія компонентів травильної композиції призводить до виділення вільного бром у. Авторами роботи [9] досліджена взаємодія InAs з розчинами системи $\text{HNO}_3\text{-HBr-H}_2\text{O}$ та побудована поверхня однакових швидкостей травлення і визначено лімітуючі стадії процесу розчинення. Показано, що в залежності від величини співвідношення $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]$ арсенід індію може розчинятися і за дифузійним, і за кінетичним, і за змішаним механізмом, а вказані розчини можуть бути

використані для хіміко-механічного полірування InAs із різною швидкістю травлення.

II. Методика експерименту

У даній роботі у відтворюваних гідродинамічних умовах за допомогою диску, що обертається, досліджена кінетика хімічного травлення нелегованого та легovanого оловом InAs в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{-HBr-EG}$. В таких розчинах нітратна кислота виступає окисником, бромідна кислота розчиняє продукти окиснення, а ЕГ є комплексоутворювачем. Взаємодія компонентів травильної композиції призводить до утворення Br_2 та бромистого нітрозилу (NOBr), причому кількість бром у, що виділяється, залежить від співвідношення компонентів $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]$ в розчині [10]. Бром, що утворюється в результаті хімічної взаємодії, може розчинятися в надлишку HBr , утворюючи травильні композиції, подібні за складом та властивостями на розчини системи $\text{Br}_2\text{-HBr}$, в яких окисником виступає бром. При надлишку HNO_3 бром, що виділяється, може взаємодіяти з азотною кислотою утворюючи оксигенвмісні кислоти бром у (в основному, HBrO_3).

При співвідношенні $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]>0,8$ рівновага в системі встановлюється при кімнатній температурі вже через 5-10 хв. Після появи перших порцій Br_2 , а при співвідношенні $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]<0,1$ рівноважний стан настає лише через 60 хв., і його встановлення залежить від температури розчину, його освітлення та деяких інших факторів. Використання в складі травильної композиції ЕГ дає можливість розчинятися в ньому бром у, що виділяється в результаті взаємодії, причому ЕГ дає можливість сповільнити взаємодію нітратної та бромідної кислот і таким чином частково регулювати процес виділення бром у.

Для досліджень використовували монокристалічні пластини нелегованого та легovanого оловом InAs , вирізані перпендикулярно напрямку $\langle 111 \rangle$, з концентрацією носіїв струму $5 \cdot 10^{16}$ і $2,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та рухливістю 30000 і

26000 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ відповідно. Зразки мали площу приблизно 0,5 см^2 та товщину 1,4-1,8 мм. Пластини попередньо шліфували, механічно полірували і знімали порушений шар товщиною 40-70 мкм травильною композицією того ж складу, який потім використовували для досліджень. Зразки наклеювали на кварцеві підкладки за допомогою піцеїну, а потім вставляли у фторопластовий тримач диску, що обертається. Швидкість хімічного травлення визначали вимірюючи зменшення товщини оброблюваних пластин за допомогою годинникового індикатора ИЧ-1. Одночасно розчиняли 2-3 зразки, причому розбіжність у вимірюваній товщині не перевищувала 5-7 %. Для приготування травильних композицій використовували 70 %-ну HNO_3 (ос.ч.), 40 %-ну HBr (х.ч.) та EG (х.ч.). Приготовлені розчини витримували не менше 60 хв. до повного припинення виділення броду.

III. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1, а, б представлені концентраційні залежності швидкості розчинення нелегованого та легованого оловом InAs в розчинах системи HNO_3 - HBr - EG , побудовані з використанням математичного планування експерименту на симплексах [11]. Вибір досліджуваного

інтервалу складів (рис. 1,в) зумовлений в першу чергу необхідністю уникнення областей пасивації. Крім того, при додаванні невеликих кількостей однієї кислоти до іншої може різко змінитися механізм гетерогенної хімічної реакції, що протікає при травленні [12-14]. Саме тому області з невеликим вмістом однієї кислоти бажано виключати з концентраційного інтервалу розчинів, які досліджуються з метою створення нових травильних композицій.

З рис. 1 видно, що поверхні однакових швидкостей розчинення (діаграми Гіббса) нелегованого та легованого оловом InAs подібні одна на одну, однак легування приводить до істотного зниження швидкості розчинення. Максимальні швидкості розчинення спостерігаються в розчинах, збагачених бромідною кислотою (кут А), і досягають 510 $\text{мкм}/\text{хв}$ для нелегованого та 230 $\text{мкм}/\text{хв}$ для легованого оловом InAs. В розчинах збагачених EG (кут В), швидкість розчинення, як і слід було очікувати, має мінімальні значення, причому і в цьому випадку легування впливає на швидкість розчинення.

Легування арсеніду індію оловом зменшує також область поліруючих розчинів в системі HNO_3 - HBr - EG : якщо у випадку нелегованого InAs для хіміко-динамічного полірування поверхні можна використовувати більшу половину розчинів концентраційного трикутника ABC, що примикає до сторони AC, то легування

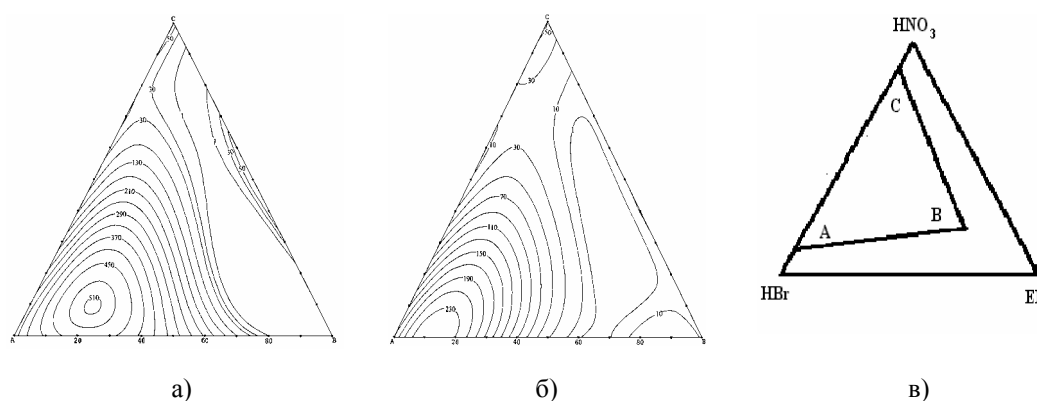


Рис. 1. Поверхня однакових швидкостей травлення ($\text{мкм}/\text{хв}$) нелегованого (а) та легованого оловом InAs (б) в розчинах системи HNO_3 - HBr - EG в інтервалі складів А – В – С (в) (в вершинах А, В і С співвідношення 40%-ної HBr : 70%-ної HNO_3 : EG складає, в об. %: А – 90 : 10 : 0; В – 20 : 20 : 60; С – 10 : 90 : 0 (температура – 24 °С, швидкість обертання диску – 86 хв^{-1}).

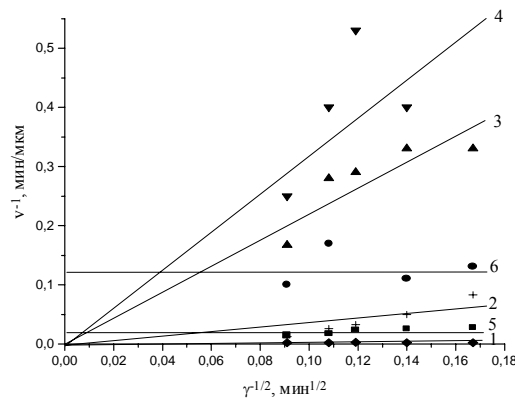


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення нелегованого (1, 3, 5) та легованого оловом InAs (2, 4, 6) від швидкості перемішування в розчинах, що містять 0,125 об. ч. HNO_3 , 0,725 об. ч. HBr та 0,15 об. ч. EG (1, 2), 0,2 об. ч. HNO_3 , 0,2 об. ч. HBr та 0,6 об. ч. EG (3, 4), 0,125 об. ч. HNO_3 , 0,325 об. ч. HBr та 0,15 об. ч. EG (1, 2), в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$.

зменшує область поліруючих розчинів більше, ніж в 2 рази, і розміщені вони в області, збагаченій бромідною кислотою.

При хіміко-механічній поліровці GaAs авторами [15] не було виявлено впливу на швидкість знімання матеріалу типу легуючої домішки та рівня легування в діапазоні концентрацій 10^{15} - 10^{18} см^{-3} . Однак швидкість знімання на пластинах, легованих Te , Zn та Sn , різна і має максимальне значення при легуванні оловом, що в 1,5 рази перевищує швидкість знімання матеріалу на пластинах, легованих телуром. Інших даних про вплив легування на швидкість хімічного травлення напівпровідникових сполук нами в науковій літературі не виявлено. Необхідно відмітити, що такий вплив має велике практичне значення, оскільки напівпровідникові матеріали використовуються, головним чином, легованими тими чи іншими домішками, що може вносити певні корективи в процес хімічної обробки одного й того ж напівпровідника при легуванні різними домішками. Причиною такого впливу є, очевидно, хімічні сполуки, що утворюються при взаємодії легуючих домішок з травильною композицією, які можуть як сповільнювати (тобто виступати інгібіторами, як у випадку розчинення легованого оловом InAs в розчинах системи HNO_3 - HBr - EG), так і, можливо, прискорювати (тобто виступати каталі-

заторами) процеси хімічного розчинення основної речовини.

Для деяких розчинів з різних областей діаграм Гіббса були побудовані залежності швидкості розчинення (v) від швидкості обертання диску (γ) в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ (рис. 2). Було встановлено, що така залежність для розчинів з поліруючої області проходить через початок координат як для нелегованого, так і легованого оловом InAs (прямі 1-4), що свідчить про дифузійне лімітування процесу розчинення. Для розчину з неpolіруючої області залежності $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ описуються прямими, паралельними осі абсцис (прямі 5,6), що характерно для кінетичних обмежень розчинення [1]. Отримані результати були підтверджені при вивченні температурної залежності швидкості розчинення вказаних матеріалів в тих же розчинах, в яких проводилося дослідження залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску (табл.). Оскільки уявна енергія активації у випадку розчинів 1 і 2 не перевищує 30 кДж/моль, то процес розчинення нелегованого та легованого оловом InAs в цих розчинах дійсно лімітується дифузійними процесами. Розчинення вказаних матеріалів в розчині з неpolіруючої області (розчин 3) характеризуються енергією активації, яка перевищує значення в 30 кДж/моль, що свідчить про кінетичне лімітування процесу.

Таблиця

Передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса та уявна енергія процесу розчинення (кДж/моль) нелегованого та легованого оловом InAs в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{-HBr-EG}$.

№ п/п	Склад розчину, об. %	ln C _э		E _a , кДж/моль	
		InAs	InAs(Sn)	InAs	InAs(Sn)
1	12,5HNO ₃ +72,5HBr+15EG	9,83	9,97	9,5	9,8
2	20HNO ₃ +20HBr+60EG	12,18	5,94	26,4	12,1
3	52,5HNO ₃ +32,5HBr+15EG	21,13	26,27	40,7	56,9

IV. Висновки

Проведені експериментальні дослідження дали можливість встановити концентраційні межі розчинів, які можуть бути використані для полірування та селективного травлення нелегованого та легованого оловом InAs.

Таким чином, в результаті дослідження характеру розчинення нелегованого та

легованого оловом InAs в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{-HBr-EG}$ побудовано поверхні однакових швидкостей травлення (діаграми Гіббса), досліджена кінетика процесу розчинення і встановлено вплив легування на характер хімічного травлення InAs. На основі проведених досліджень визначено області існування розчинів, які можна використовувати для різних хімічних обробок (полірування, селективне травлення, зменшення товщини зразків) нелегованого та легованого оловом InAs.

- [1] В.А. Перевощиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества*, **2**, сс.5-29 (1995).
- [2] В.А. Дарилов, А.А.Сафонов, Ю.А.Бенедиктов, А.В.Аншон. Нарушенный слой в подложках GdSnAs_2 , InAs и GaSb, приготовленных для жидкостной эпитаксии // *Электронная техника. Сер.6. Материалы*, **4**, сс.48-52 (1980).
- [3] C. Ganeau. Determination of the [110] directions on (001) GaAs and GaSb based wafers // *J.Electrochem.Soc.*, **133**(12), pp. 2658-2659 (1986).
- [4] Л.Н. Возилова, М.М. Бердиченко. Исследование локального травления GaAs и InP диметилформамидным раствором брома // *Изв.АН СССР. Неорг.материалы*, **16**(1), сс.13-17 (1980).
- [5] В.В. Старовойтова, В.А. Санников. Изучение процесса травления антимида индия в системе диметилформамид-бром // *Электронная техника. Сер.6. Материалы*, **11**, сс.106-109 (1980).
- [6] Z.F. Tomashik, S.G. Danylenko, V.N. Tomashik, M.Yu. Kravetski. Chemical dissolution of indium arsenide in the $\text{Br}_2\text{-HBr}$ solutions // *Semicond. Phys., Quantum Electronics and Optoelectronics*, **2**(4), pp.73-75 (1999).
- [7] Wang Jing, Xia Ping. New dislocation etchants for indium phosphide // *Bandaoti Xuebao*, **6**(1), pp.98-99 (1985).
- [8] S.N.G. Chu, C.M. Jodlauk, A.A. Ballwan. New dislocation etchant for InP // *J.Electrochem.Soc.*, **129**(2), pp.352-354 (1982).
- [9] Z.F. Tomashik, S.G. Danylenko, V.N. Tomashik. Dissolution of indium arsenide in nitric solutions of the hydrobromic acid // *Semicond.Phys., Quantum Electronics and Optoelectronics*, **2**(1), pp.80-83 (1999).

- [10] В.Н. Томашик, А.А. Сава. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты // *Неорган.материалы*, **28**(2), сс. 324-328 (1992).
- [11] В.Н. Томашик, А.А. Сава. Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников // *Заводск. лаборатория*, **53**(7), сс.65 (1987).
- [12] С.О. Изидинов, А.П. Блохина. Кинетика параллельно последовательных реакций в процессах формирования пленки на кремнии в HF с добавками HNO₃ // *Журн. прикл. химии*, **51**(12), сс. 2645-2648 (1978).
- [13] С.О. Изидинов, А.И. Петрин, А.П. Блохина. Особенности растворения кремния в условиях травления структур с *p-n*-переходами // *Журн. прикл. химии*, **57**(2), сс.275-280 (1984).
- [14] А.П. Блохина, С.О. Изидинов. Кинетика восстановления HNO₃ на кремнии в смеси 0,1 М HF-HNO₃ // *Электрохимия*, **8**(1), сс. 34-39 (1972).
- [15] Д.И. Мартынов, Л.Л. Врублевский, И.И. Зайцев, Н.М. Короткевич. заключительная химико-механическая полировка пластин GaAs // *Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы*, **2**, сс. 101-108 (1977).

V.M.Tomashik, Z.F.Tomashik, N.V.Kusiak

Chemical Etching of Undoped and Doped InAs in the Solutions of the HNO₃-HBr-Glycol System

*Institute for Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv-28, Nauki av.,41,
Ivan Franko Zhytomir State Pedagogical University, Zhytomyr*

Chemical dissolution of undoped and tin doped InAs in the solution of the HNO₃-HBr-glycol system is studied. The surfaces of equal etching rates (Gibbs diagrams) are constructed, and the limiting stages of the dissolution process and its kinetic peculiarities are determined. The doping influence on the chemical etching of indium arsenide is established. The concentration ranges of solution which can be used for different chemical treatments (polishing, selective etching) of undoped and doped InAs are determined.